

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-233929

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl. C01G 41/00
C01G 39/00
C03C 17/23

(21)Application number : 11-337490

(71)Applicant : HIGH FREQUENCY HEATTREAT CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : INOUE YOSHIKI
TERAJIMA AKIRA
YOKOTA SEIJI
KAWASAKI KAZUHIRO

(30)Priority

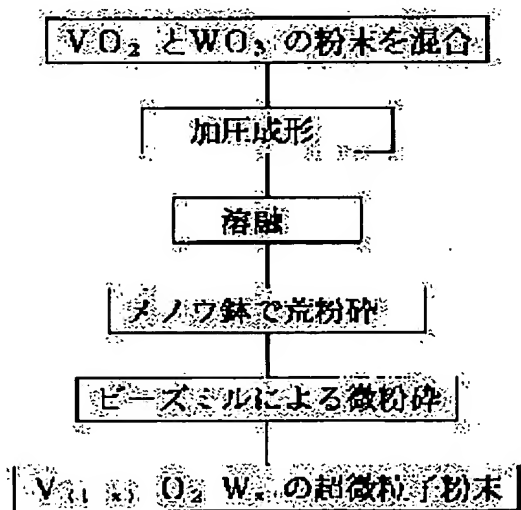
Priority number : 10339990 Priority date : 30.11.1998 Priority country : JP

(54) SUPERFINE PARTICLE POWDER OF $V(1-x)O_{2Mx}$ COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND IR RAY SHIELDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide superfine particles for IR transmission having 10 to 500 nm particle size and low phase transition temp., and to provide an IR shielding plate and the method for its production.

SOLUTION: A material having the compsn. of $V(1-x)O_{2Mx}$, wherein metal M is W or Mo or W and Mo, is finely pulverized in a bead mill to obtain superfine particle powder having 10 to 500 nm particle diameter. The obtd. superfine particle powder has an IR ray shielding effect with 25 to 50°C phase transition temp. Films in which the aforementioned superfine particles are mixed, or a glass plate coated with the superfine particles are used as IR-ray shielding plates.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

BEST AVAILABLE COPY

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAA_aaG.GDA412233929P1.htm

6/14/2005

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] V (1-x) O₂ M_x whose metal M is W, Mo, or W and Mo V (1-x) O₂ M_x characterized by for a bead mill grinding the ingredient of a presentation, making it detailed, and manufacturing ultrafine particle powder with a particle size of 10-500nm The manufacture approach of the ultrafine particle powder a presentation.

[Claim 2] It is VO₂ at wt% as VO₂+WO₃ = 100. : 98-93, WO₃ : Heat composition of the mixed powder of V oxide and W oxide it was made to become the ratio of 2-7 is carried out by RF thermal plasma. this V (1-x) O₂ W_x that carried out heat composition the ingredient of a presentation -- a bead mill -- grinding -- detailed --- izing -- the particle size of 10-500nm -- and V (1-x) O₂ W_x characterized by manufacturing the ultrafine particle powder whose phase transition temperature is 25-50 degrees C The manufacture approach of the ultrafine particle powder a presentation.

[Claim 3] Said V (1-x) O₂ M_x V (1-x) O₂ M_x according to claim 1 or 2 characterized by being x=0.7-2.7 of a presentation The manufacture approach of the ultrafine particle powder a presentation.

[Claim 4] V (1-x) O₂ M_x whose metal M is W, Mo, or W and Mo V (1-x) O₂ M_x characterized by what the bead mill ground the ingredient of a presentation and was atomized by the particle size of 10-500nm Infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation.

[Claim 5] Said V (1-x) O₂ M_x The infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation is V (1-x)O₂M_x according to claim 4 characterized by phase transition temperature being 10-68 degrees C. Infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation.

[Claim 6] It is VO₂ at wt% as VO₂+WO₃ = 100. : 98-93, WO₃ : V (1-x) O₂ W_x in which heat composition was carried out by high frequency thermal plasma from the mixed powder of V oxide it was made to become the ratio of 2-7, and W oxide The ingredient of a presentation grinds with a bead mill and is made detailed. V (1-x) O₂ W_x which is 10-500nm in particle size, and is characterized by phase transition temperature being 25-50 degrees C Ultrafine particle powder of a presentation.

[Claim 7] Said V (1-x) O₂ M_x V (1-x) O₂ M_x given in either of claims 4-6 characterized by being x=0.7-2.7 of a presentation Ultrafine particle powder of a presentation.

[Claim 8] V (1-x) O₂ M_x given in either of said claims 4-7 Infrared shield characterized by having applied the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation to the substrate, and being obtained.

[Claim 9] It is the infrared shield according to claim 8 which said substrate is glass, a polymer, or the ceramics, and is characterized by applying said method of application by spraying the slurry of said infrared electric shielding ultrafine particle powder.

[Claim 10] The infrared shield characterized by having fabricated the kneading object which kneaded the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a V (1-x) O₂ M_x presentation of a publication to the basis to either of said claims 4-7, and being obtained.

[Claim 11] The infrared electric shielding film characterized by having carried out the coat of the coat material which kneaded the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a V (1-x) O₂ M_x presentation of a publication to the basis on the film, and being obtained by either of said claims 4-7.

[Claim 12] Infrared electric shielding laminated glass characterized by making the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a V (1-x) O₂ M_x presentation given in either of said claims 4-7 intervene between the glass of two or more sheets.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] By using it for the windowpane of an automobile, the windowpane of a residence, etc., and covering infrared radiation, this invention attains energy saving and relates to the infrared shield which aims at comfortable operation, habitation, etc. Moreover, it is related with the ingredient used for the thermo switch using carrying out phase transition to a metal from a semi-conductor with temperature, and heat or electrical conductivity changing etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Diacid-ized vanadium VO₂ If it becomes beyond a certain temperature, phase transition will be carried out to a metal from a semi-conductor, and having the thermochromic property of decreasing infrared permeability greatly is known widely. The structure of this thermochromic component is shown in drawing 10. it is shown in drawing -- as -- a glass top -- VO₂ If sunlight is applied to the shield which formed the film, as shown in the left figure, a visible ray and a heat ray (infrared radiation) will be penetrated below with phase transition temperature, but if it becomes more than phase transition temperature, as shown in the right figure, only a visible ray will be penetrated, and it will come to cover a heat ray. Let this phase transition temperature be near 68 degree C. If this thermochromic property is used, if it becomes more than constant temperature, a visible ray can be penetrated, and it can consider as the infrared shielding material which covers a heat ray. For example, if an automobile, the aperture material of a dwelling, etc. can be coated with this infrared shielding material and a heat ray can be covered, energy saving is attained and that comfortable operation and living environment are acquired attracts attention. however -- for using for a windowpane etc. -- the above VO₂ the phase transition temperature near 68 degree C -- quantity -- since it is too tepid and practicality is missing -- VO₂ Research which lowers phase transition temperature is done by adding W and Mo.

[0003] The technique which makes a thin film on the other hand in order to put the above-mentioned infrared shielding material in practical use in a windowpane etc. needs to be established. The approach by sputtering is indicated as a technique which makes this thin film (December 9, 1993 besides golden Ippei, the Japan Solar Energy Society and Japanese wind-force energetics meeting said research presentation meeting lecture collected works).

[0004] Moreover, it heat-treats, after coating on a substrate the hydrosol which melted metal vanadium powder in the hydrogen-peroxide solution etc., and it is VO₂. The membrane formation technique by the sol gel process which creates a polycrystal coat is indicated (Jap.J.Appl.Phys.Vol.35(1996).Page 438-440).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, VO [in / with the sputtering method of the above-mentioned former / sputtering] 2 since single-phase formation conditions are restricted extremely, it is necessary to control the temperature and the oxygen flow rate in sputtering to a precision -- etc. -- there is practical difficulty and there is a trouble that cost is high in large-sized glass, unsuitably. Moreover, in the latter sol gel process, after creating a thin film by coating, there is a trouble that heat treatment of reduction and oxidization must be carried out, and it is not suitable for coating a polymer, and a process is complicated and there is a trouble of being unsuitable in large-sized glass, like the sputtering method.

[0006] Then, this invention is V (1-x) O₂ M_x with a simple approach. It aims at offering the approach of manufacturing ultrafine particle powder with a particle size [with the low phase transition temperature whose

M is W, Mo, etc.] of 10-500nm, by presentation, and offering the technique in which a cheaply large-sized infrared shield can be easily manufactured by applying this ultrafine particle powder to a substrate etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is $V(1-x)O_2Mx$ of this invention. The ultrafine particle powder and its manufacture approach of a presentation are $V(1-x)O_2Mx$ whose metal M is W, Mo, or W and Mo. It is characterized by for a bead mill grinding the ingredient of a presentation, making it detailed, and manufacturing ultrafine particle powder with a particle size of 10-500nm.

[0008] That is, this invention persons are $V(1-x)O_2Mx$ as a result of an experiment. It found out that the ingredient of a presentation could grind to ultrafine particle powder with a particle size of 10-500nm with a bead mill. Conventionally, such particle powder is made difficult depending on mechanical grinding, and is formed by a sol gel process etc. as mentioned above. This invention pulverizes this with a bead mill, and is $V(1-x)O_2Mx$. Ultrafine particle powder with a particle size [of a presentation] of 10-500nm was able to be obtained, and it was able to be simply used for the infrared shielding material etc. so that this might mention later.

[0009] $V(1-x)O_2Wx$ which set the aforementioned metal M to W, Mo, or W and Mo, $V(1-x)O_2Mox$, or $V(1-x)O_2x(W, Mo)$ The ingredient of a presentation The temperature of the phase transition from a semiconductor to a metal was lower than VO_2 simple substance, and since phase transition temperature was lowered to 10-68 degrees C, manufacture of practical infrared electric shielding ultrafine particle powder was attained by obtaining ultrafine particle powder with a particle size [of this invention] of 10-500nm.

[0010] Here, the bead material used for bead mill grinding is ZrO_2 and aluminum $2O_3$. Although glass etc. can be used, it is adaptability with a windowpane and a polymer to SiO_2 as an infrared shielding material. It is desirable.

[0011] Moreover, $V(1-x)O_2Wx$ of this invention The ultrafine particle powder and its manufacture approach of a presentation It is VO_2 at wt% as $VO_2+WO_3 = 100$. : 98-93, WO_3 : Heat composition of the mixed powder of V oxide and W oxide it was made to become the ratio of 2-7 is carried out by RF thermal plasma. This $V(1-x)O_2Wx$ that carried out heat composition A bead mill grinds the ingredient of a presentation, it is made detailed, and it is characterized by manufacturing the ultrafine particle powder whose phase transition temperature it is 10-500nm in particle size, and is 25-50 degrees C.

[0012] this invention persons -- the result of the experiment about the effectiveness of W -- WO_3 powder -- 2 - 7wt% -- mixed VO_2 if heat composition of the powder is carried out -- $V(1-x)O_2Wx$ of the phase transition temperature of 25-50-degree C low temperature It found out that the ingredient of a presentation was obtained. as the approach of the heat composition -- VO_2 others -- V_2O_5 V_2O_3 etc. -- with V oxide WO_3 It is VO_2 at wt%, using a metal or W oxides, such as W powder, as $VO_2+WO_3 = 100$ otherwise. : 98-93, WO_3 : It mixes so that it may become the ratio of 2-7. If this is fused, it is $V(1-x)O_2Wx$ of the above-mentioned presentation. That the ingredient of a presentation is obtained also found out. According to [although other heating approaches are possible to melting of this heat composition] RF thermal plasma, it is $V(1-x)O_2Wx$ with high purity with little mixing of an impurity. The ingredient of a presentation is obtained easily. Thereby, the very effective ingredient as an infrared shielding material was obtained.

[0013] Said $V(1-x)O_2Mx$ As for x of a presentation, it is desirable that it is the range of 0.7-2.7.

[0014] Moreover, $V(1-x)O_2Mx$ of this invention By applying the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation to a substrate, as this substrate with which an infrared shield is obtained, glass, a polymer, or the ceramics is suitable and the approach of the method of application of spraying ultrafine particle powder as a slurry is desirable. Thereby, a simple and cheaply large-sized infrared shield can be manufactured rather than it is based on the conventional sputtering method and a conventional sol gel process.

[0015] Moreover, the infrared shield of this invention is above $V(1-x)O_2Mx$. It is obtained also as shaping material which fabricated the kneading object which kneaded the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation to bases, such as an acrylic, vinyl, and polyester. This shaping material is made also in the shape of a film also in the letter of a block. Moreover, an infrared electric shielding film is obtained by carrying out a coat on a film by making this infrared electric shielding ultrafine particle powder into coat material. Furthermore, it can consider as infrared electric shielding laminated glass by making this infrared electric shielding ultrafine particle powder intervene between the glass of two or more sheets.

[0016] In addition, $V(1-x)O_2Mx$ of this invention Since the phase change of the ultrafine particle powder of a

presentation is carried out to a metal from a semi-conductor with phase transition temperature and it changes electrical conductivity, it can also be used as a thermo switch by using it as a temperature sensor using change of this electrical conductivity.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, 1 operation gestalt of illustration of this invention is explained concretely. It is VO₂ of marketing as preliminary experiment of bead mill grinding first. Bead mill grinding was used and carried out and it examined about the thermochromic effectiveness. Then, V (1-x) O₂ W_x The utilization experiment of the thermal shield material which compounded and lowered phase transition temperature was conducted.

[0018]

[Example 1] VO₂ VO₂ of marketing with the preliminary experiment bead mill to twist It ground and preliminary experiment was conducted. First, VO₂ of marketing After the mortar of agate ground to 10 micrometers or less, bead mill grinding was performed on the conditions shown in Table 1.

[0019]

[Table 1]

表1 ビーズミル粉砕条件

| | | |
|------|-----|-------------------------------|
| ビーズ材 | | PB SiO ₂ 0.1~0.2mm |
| 媒体 | | エタノール |
| 回転速度 | | 10,000rpm |
| 充 | ビーズ | 25g |
| 填 | 媒体 | 12.5g |
| 量 | 原料 | 1g |
| 粉碎時間 | | 1時間 |

[0020] The medium after grinding was suspended and after the standing of one whole day and night was distributed. The TEM image of this distributed part is shown in drawing 2 . it sees in drawing -- as -- VO₂ It turned out that it can grind to ultrafine particle powder 10-500nm or less by the grinding approach by the bead mill of this invention.

[0021] Next, above VO₂ The thermochromic property was checked about ultrafine particle powder. The check of a thermochromic property, i.e., a phase transition phenomenon, can be performed by investigating change of infrared permeability. The wavelength of the infrared radiation which penetrates target glass is 0.8-2.8 micrometers. Although this wavelength region was the minimum of the measuring range (2.2-25 micrometers) of a Fourier transform infrared spectrophotometer (FITR), since the check of a phase transition phenomenon was judged from change of the permeability of the measurement wavelength whole region, it measured using FITR.

[0022] Measurement of transmission is VO₂ ground with the bead mill on the transparent plate of KBr. It dried after dropping the slurry of ultrafine particle powder, the sample was created, temperature was changed, and infrared transmission was measured. A measurement result (a room temperature (24 degrees C), 50 degrees C, and 70 degrees C) is shown in drawing 3 . Although drawing to this ingredient does not have a difference in infrared permeability at 24 degrees C and 50 degrees C, when it goes up at 70 degrees C, it turns out that infrared permeability falls. That is, below 70 degrees C, although there was no infrared shielding effect, when amounted to 70 degrees C, it was admitted that phase transition arose and an infrared shielding effect arose.

[0023]

[Example 2] V (1-x) O₂ W_x the experiment to depend -- a degree -- V (1-x) O₂ W_x It compounded and the phase transition temperature was checked. As mentioned above, VO₂ It is V (1-x) O₂ W_x as an infrared shielding material which has the practicality which carries out phase transition at lower temperature since it is known that phase transition temperature will fall by doping metals, such as W. It chose and the experiment which compounds this and checks the phase transition temperature was conducted.

[0024] At this example, it is V (1-x) O₂ W_x. VO₂ WO₃ The mixed thing was fused and compounded. The production process is shown in drawing 1 . At this example, it is V (1-x) O₂ W_x. Although compounded with

scorification, you may compound by other approaches.

[0025] This compound V (1-x) O₂ W_x About a melting lump, it is said VO₂. After the agate mortar ground to 10 micrometers or less like preliminary experiment, bead mill grinding was performed on the conditions shown in the same table 1. The TEM image of this ultrafine particle powder is shown in drawing 4 . V (1-x) ground with this bead mill as shown in drawing O₂ W_x It was admitted that ultrafine particle powder was also in the range of 10-500nm particle size.

[0026] Since simplification of sample manufacture and the thermometry of phase transition are easy, it is this V (1-x) O₂ W_x. The FTIR measurement by the KBr briquette method performed the check of the thermochromic property of ultrafine particle powder, i.e., a phase transition phenomenon. a KBr tablet -- KBr powder with a particle size of several micrometers -- said V (1-x) O₂ W_x which carried out bead mill grinding ultrafine particle powder -- 2 - 3% -- mixing -- the mixed powder -- pressing -- about 10 -- the pellet of mmphix2mmt was created. The measurement thermostat which shows this pellet to drawing 6 is used, and it is N₂. By heating by heat gas, measurement temperature was changed and infrared permeability was measured.

[0027] The measurement result is shown in drawing 5 . VO₂ of above-shown drawing 3 **** -- although permeability decreased and carried out phase transition at 70 degrees C -- V (1-x) O₂ W_x of drawing 5 of this example **** -- it is admitted that infrared permeability falls and carries out phase transition at 30 degrees C. Thus, V (1-x) O₂W_x of this invention approach Since the phase change was produced at 30 degrees C near the ordinary temperature, it turned out that it is practical as an infrared shielding material.

[0028]

[Example 3] WO₃ Check experiment above-mentioned V (1-x) O₂ W_x of the effectiveness of the ratio of an amount WO₃ which can be set In order to check the effectiveness of an amount, it experimented in the example 3. At an example 3, a production process is V (1-x) O₂ W_x, although it is the same as drawing 1 of an example 2. Melting of heat composition was depended on RF thermal plasma. The melting approach by RF thermal plasma is shown in drawing 11 .

[0029] this example -- WO₃ after melting it becomes 2, 4, and 6wt% -- as -- VO₂ WO₃ a powdered mixing ratio -- it changed and experimented in the rate. This mixed powder was supplied to the induction thermal plasma furnace 1 which wound the induction-heating coil 3 around the surroundings of a coil 2 from the supply pipe 4, as shown in drawing 11 , and it was fused by thermal plasma. This V (1-x) O₂ W_x by which melting composition was carried out After making the grain deposit on C Haas, extracting and an agate mortar's grinding to 10 micrometers or less, bead mill grinding was performed and made detailed on the conditions shown in Table 1 like an example 2.

[0030] Above WO₃ Phase transition temperature was measured about the ultrafine particle powder into which the powdered mixed ratio was changed. The measuring method of phase transition temperature is the same as that of the aforementioned example 2. WO₃ The experimental result of the relation between a powdered mixed ratio and phase transition temperature is shown in drawing 12 . This result showed that phase transition temperature will fall if the amount of WO₃ increases, and became 47 degrees C at 2wt%, fell to 26 degrees C at 6wt%, and the value near a theoretical value was acquired.

[0031] Above WO₃ 2, 4, and V (1-x) O₂ W_x by which changed to 6wt% and melting composition was carried out x was 0.7-2.6.

[0032] This invention takes practicality into consideration from the above-mentioned result, and is WO₃. A ratio is made into 2 - 7%, and it is V (1-x) O₂ W_x. x was set to 0.7-2.7. Thereby, the phase transition temperature of 50-25 degrees C was able to be obtained.

[0033]

[Example 4] V (1-x) O₂ W_x At the verification example 4 of a synthetic approach, it is V₂ O₅. WO₃ The knowledge of dissolving to VO₂ Not powder but V₂ O₅ And V₂ O₃ Powder is used and it is V (1-x) O₂ W_x. It compounded with the solid reaction method. At this example, it is WO₃. The ratio was made into result 4wt (s)% of the example 3. The production process is shown in drawing 13 .

[0034] First, the WO₃ [last] It calculates so that a ratio may become 4wt(s)%, and it is V₂ O₅. The powder of WO₃ was mixed and it dissolved in 800-degree C atmospheric air. Rough grinding of this melting lump was carried out in the agate bowl like the example 1 at 5-20 micrometers. To this ground coarse grain, V under presentation is VO₂. V₂ O₃ [5-20-micrometer] of an amount which becomes Powder is mixed and it is N₂. Solid phase reaction is heated and carried out to 700 degrees C in gas, and it is V (1-x) O₂ W_x. The grain of a

presentation was obtained. And bead mill grinding was performed and made detailed like the example 2.

[0035] The publication of a result is $V(1-x)O_2W_x$ obtained by this example 4 although omitted. The ultrafine particle powder of a presentation is also WO_3 of an example 3. The same result as 4% of sample was obtained. $V(1-x)O_2W_x$ of the above-mentioned result to this invention As for the ultrafine particle powder of a presentation, it turned out also with scorification or a solid reaction method that the same result is obtained.

[0036]

[Example 5] $V(1-x)O_2W_x$ The experiment, next above $V(1-x)O_2W_x$ by the film of ultrafine particle powder It experimented by creating a film using ultrafine particle powder. The production process of the film is shown in drawing 7. Namely, above $V(1-x)O_2W_x$ After adding 2% of ultrafine particle powder to polyester or acrylic resin liquid and kneading it, the mixed solution which removed alcohol and added the catalyst (curing agent) was formed according to spraying on the substrate. Leave this for 24 hours, and it was made to dry, it exfoliated from the substrate, and the infrared electric shielding film was created. And the infrared permeability of this film was investigated. The result is shown in drawing 8. As shown in drawing, this film has a good infrared shielding effect at 30 degrees C like the pellet of said example.

[0037]

[Example 6] the check of the thermochromic property of the coating film which formed membranes on the glass plate -- it experimented about the coating film which formed membranes on the glass plate next. The production process of coating is shown in drawing 9. Namely, $V(1-x)O_2W_x$ of this invention The mixed liquor which added dichromate and poly vinyl alcohol to ultrafine particle powder was coated on the glass plate by the bar coating machine, and membranes were formed. Since the mixed film of dichromate and poly vinyl alcohol produced sensitization hardening, UV irradiation of this coat was carried out, and it carried out insolubilization processing. As a result of investigating infrared permeability about the shield which coated this coat, the same result as said drawing 8 was obtained.

[0038] In addition, an infrared electric shielding glass laminate can also be manufactured by piling up the glass plate which formed membranes by the approach of the above-mentioned example 4.

[0039] $V(1-x)O_2M_x$ whose metal M of this invention is W, Mo, or W and Mo as mentioned above The ultrafine particle powder of a presentation is $V(1-x)O_2M_x$ by the conventional sputtering method and a conventional sol gel process since it is ground by the bead mill and atomized by ultrafine particle powder with a particle size of 10-500nm. It can compound more cheaply than composition of a presentation, and simply, and the large ultrafine particle powder of an application can be manufactured.

[0040] Moreover, according to this invention, it is VO_2 . It is 2 - 7wt% WO_3 to powder. $V(1-x)O_2W_x$ which mixed powder and carried out heat composition by RF thermal plasma The ingredient of $x=0.7-2.7$ $V(1-x)O_2W_x$ whose phase transition temperature is 25-50 degrees C by a bead mill's grinding and making it the particle size of 10-500nm The ultrafine particle powder of a presentation was obtained. Thereby, the high infrared shielding material of practicality was obtained.

[0041] $V(1-x)O_2W_x$ which set Metal M to W in the above-mentioned example ***** -- the carried-out result -- phase transition temperature -- VO_2 Although manufacture of ultrafine particle powder with the infrared shielding effect which is reduced to 25 degrees C lower than a simple substance, and is practical made it possible, this phase transition temperature can be theoretically lowered to 10 degrees C. Moreover, it is MoO_3 or WO_3 about Mo, or W and Mo other than W as a metal M. And MoO_3 Approximate effectiveness is acquired also by carrying out mixture. Furthermore, $V(1-x)O_2W_x$ It turned out that scorification or a solid reaction method may be used for heat composition.

[0042] Moreover, $V(1-x)O_2M_x$ of this invention When the infrared electric shielding ultrafine particle powder of a presentation carries out spraying spreading as a slurry at the substrate of glass, a polymer, or the ceramics, an infrared shield is obtained simply. Moreover, it can consider as infrared electric shielding laminated glass by obtaining an infrared electric shielding film simply, or making it intervene between the glass of two or more sheets also by fabricating the kneading object which kneaded this ultrafine particle powder to the basis, or carrying out a coat on a film by making this into coat material.

[0043] Furthermore, it is $V(1-x)O_2M_x$ of this invention. Since the phase change of the ultrafine particle powder of a presentation is carried out to a metal from a semi-conductor in phase transition temperature and it changes electrical conductivity, it can also be used as a thermo switch by using it as a temperature sensor using change of this electrical conductivity.

[0044]

[Effect of the Invention] As explained above, it is $V(1-x)O_2M_x$ of this invention. Since the ultrafine particle powder of a presentation is simply ground by the bead mill, it can be mass-produced, like the conventional approach, the heat-treatment after membrane formation etc. is unnecessary, since it is easy to coat large-sized glass and a polymer, it can expect to spread widely as an infrared shielding material, and achievement of energy saving, an improvement of living environment, etc. are expected.

[Translation done.]

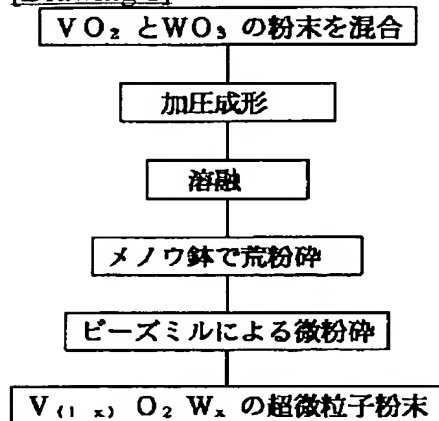
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

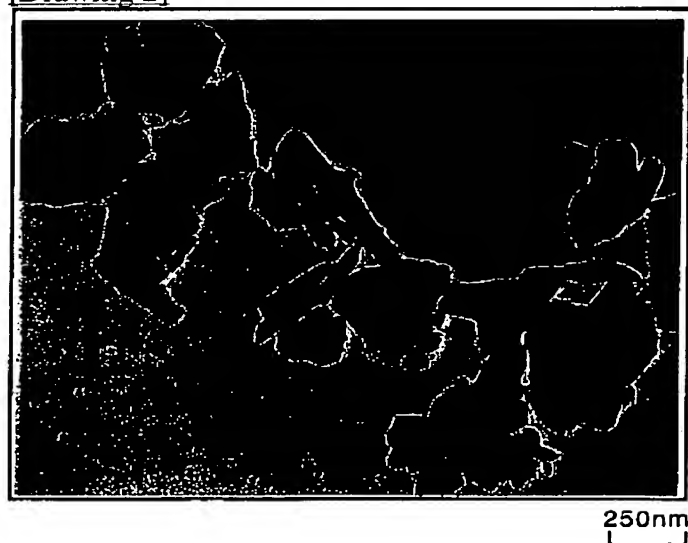
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

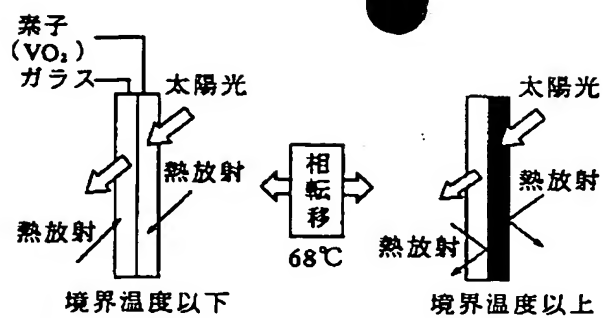
[Drawing 1]



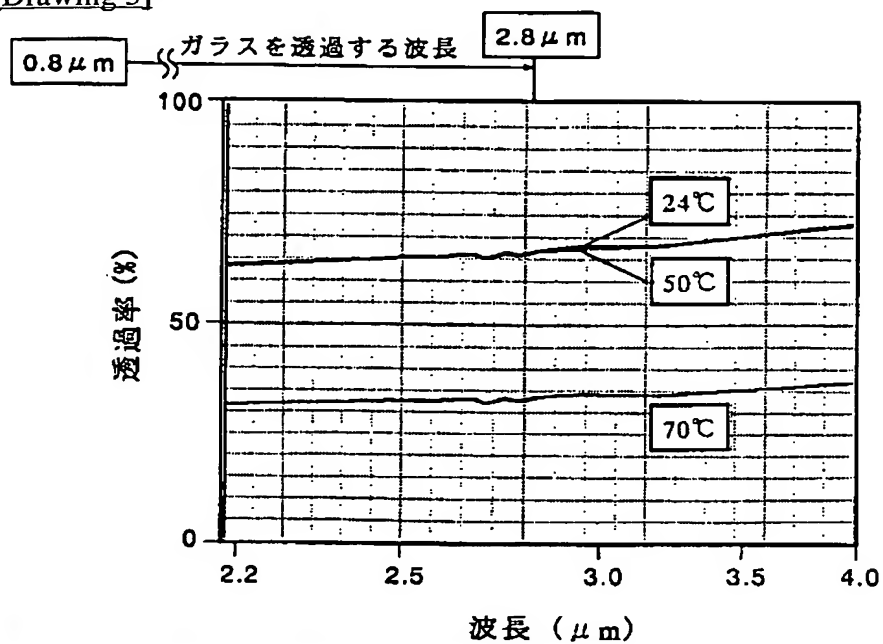
[Drawing 2]



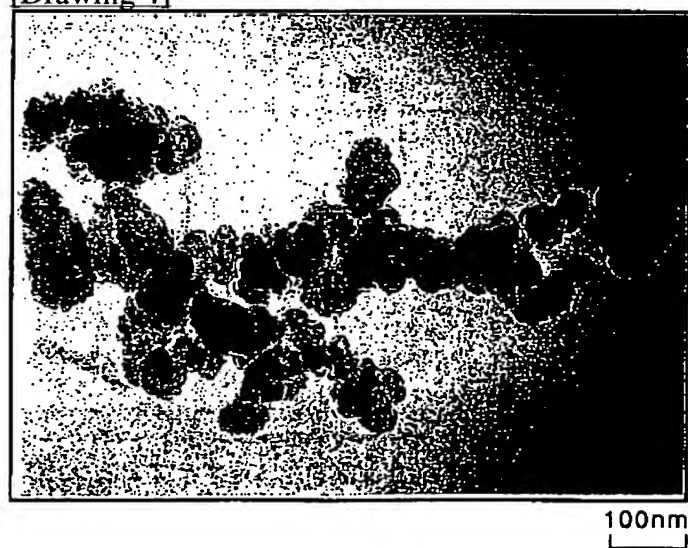
[Drawing 10]



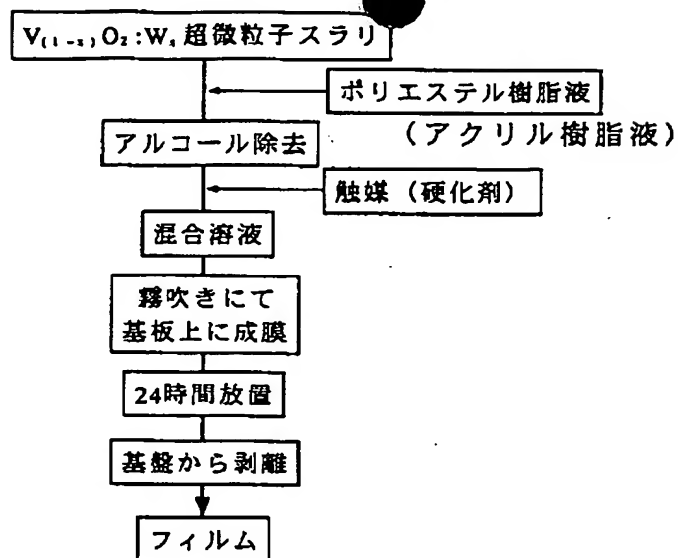
[Drawing 3]



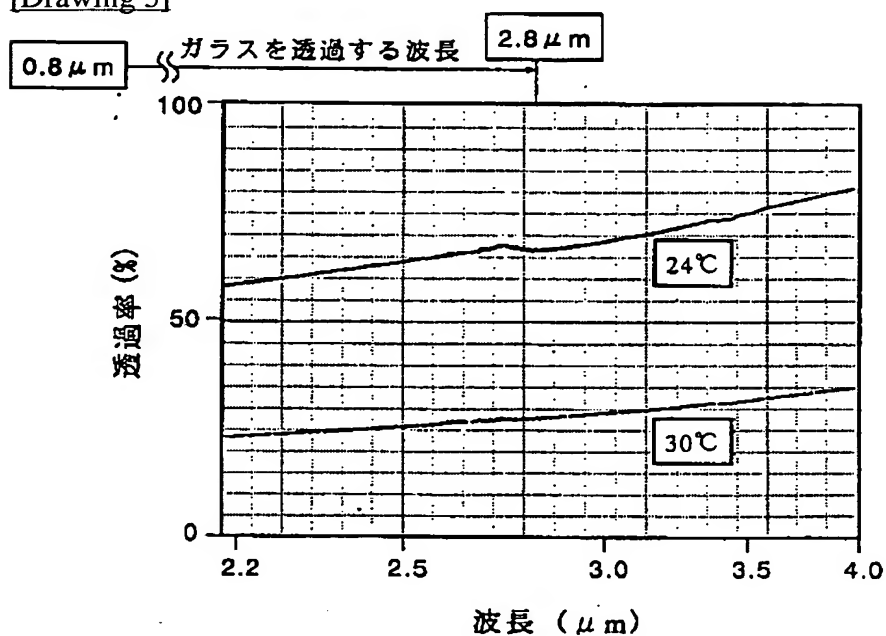
[Drawing 4]



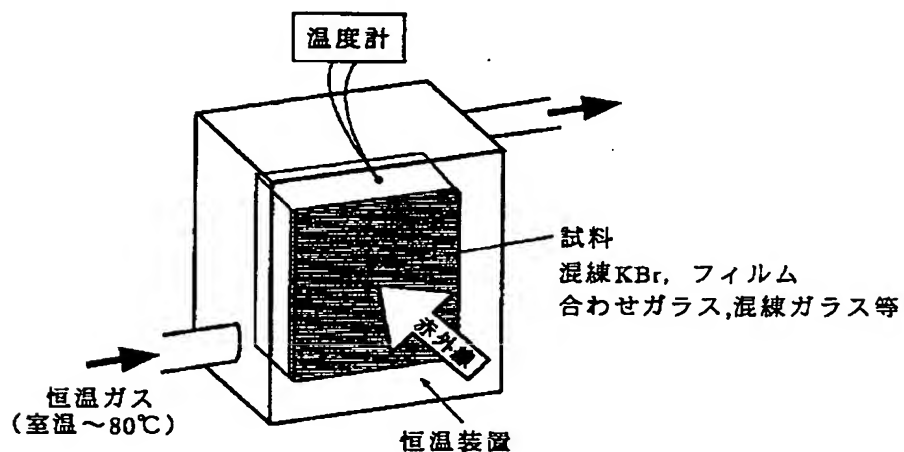
[Drawing 7]



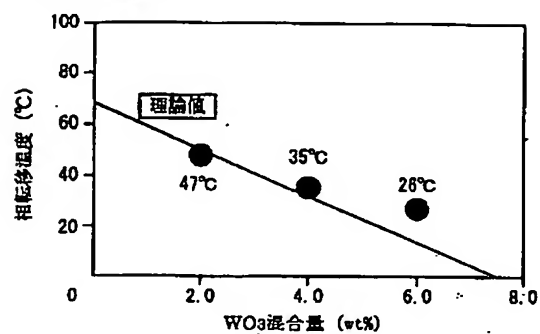
[Drawing 5]



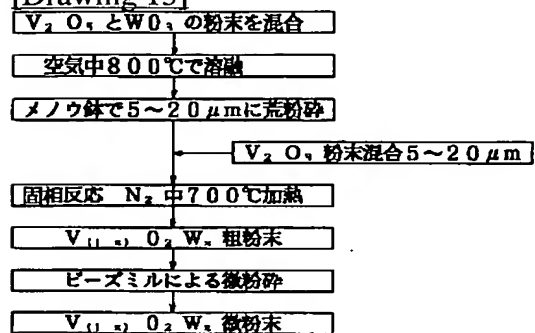
[Drawing 6]



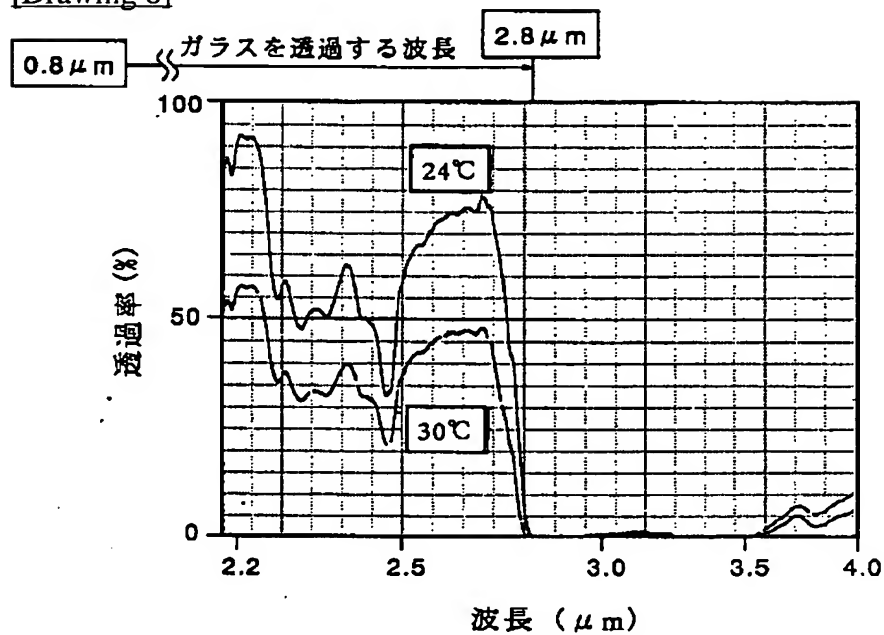
[Drawing 12]



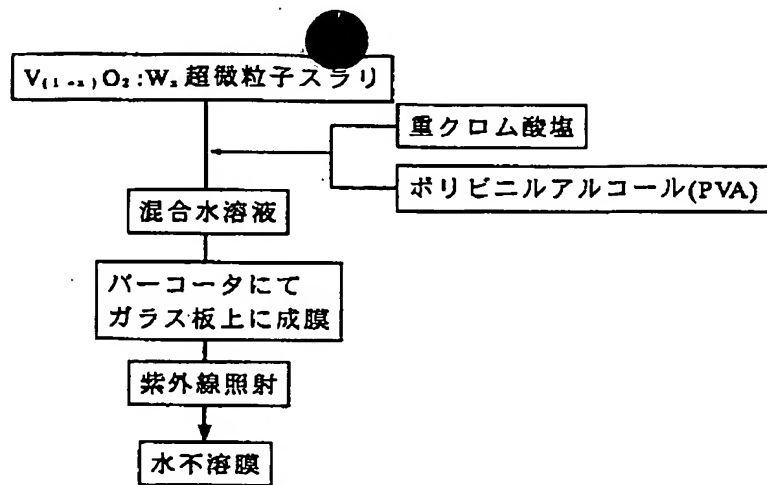
[Drawing 13]



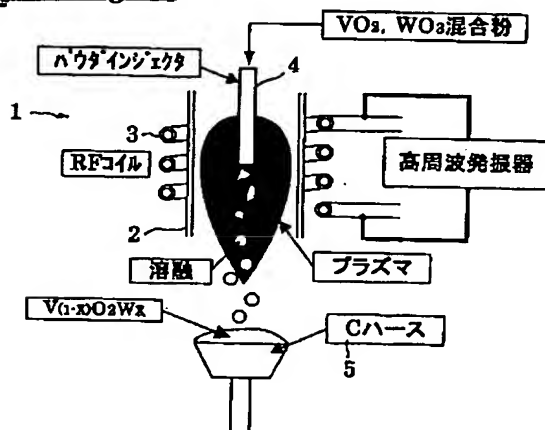
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 11]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-233929

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

C01G 41/00
C01G 39/00
C03C 17/23

(21)Application number : 11-337490

(71)Applicant : HIGH FREQUENCY HEATTREAT CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : INOUE YOSHIKI
TERAJIMA AKIRA
YOKOTA SEIJI
KAWASAKI KAZUHIRO

(30)Priority

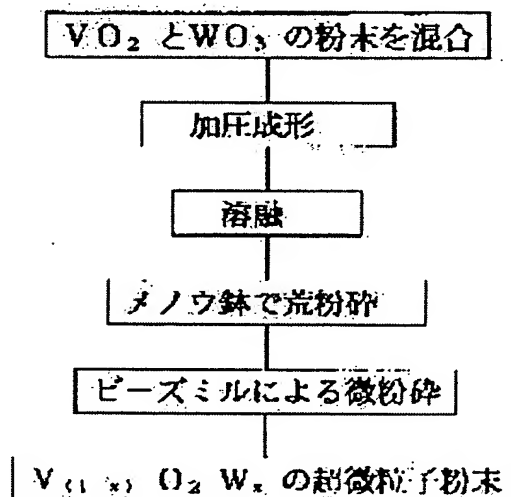
Priority number : 10339990 Priority date : 30.11.1998 Priority country : JP

(54) SUPERFINE PARTICLE POWDER OF $V(1-x)O_{2Mx}$ COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND IR RAY SHIELDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide superfine particles for IR transmission having 10 to 500 nm particle size and low phase transition temp., and to provide an IR shielding plate and the method for its production.

SOLUTION: A material having the compsn. of $V(1-x)O_{2Mx}$, wherein metal M is W or Mo or W and Mo, is finely pulverized in a bead mill to obtain superfine particle powder having 10 to 500 nm particle diameter. The obtd. superfine particle powder has an IR ray shielding effect with 25 to 50° C phase transition temp. Films in which the aforementioned superfine particles are mixed, or a glass plate coated with the superfine particles are used as IR-ray shielding plates.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-233929

(P2000-233929A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------|
| C 0 1 G 41/00 | | C 0 1 G 41/00 | A |
| 39/00 | | 39/00 | Z |
| C 0 3 C 17/23 | | C 0 3 C 17/23 | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-337490

(22) 出願日 平成11年11月29日 (1999. 11. 29)

(31) 優先権主張番号 特願平10-339990

(32) 優先日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390029089

高周波熱錬株式会社

東京都品川区北品川5丁目5番27号

(72) 発明者 井上 好明

神奈川県平塚市田村5893高周波熱錬株式会
社内

(72) 発明者 寺島 章

神奈川県平塚市田村5893高周波熱錬株式会
社内

(74) 代理人 100104835

弁理士 八島 正人 (外1名)

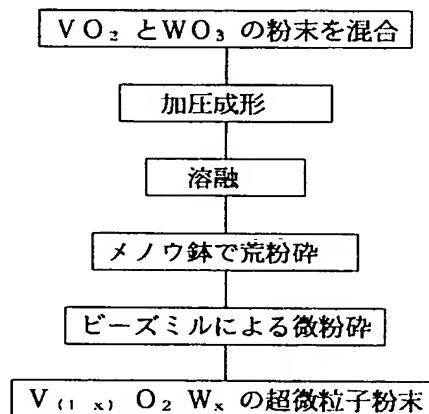
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 $V(1-x)O_2M_x$ 組成の超微粒子粉末とその製造方法及び赤外線遮蔽材料

(57) 【要約】

【課題】 赤外線透過の相転移温度が低い粒径10～500nmの超微粒子粉末と赤外線遮蔽板およびその製造方法。

【解決手段】 金属MがWまたはMo、あるいはWとMoである $V_{(1-x)}O_2M_x$ 組成の材料をビーズミルにより粉砕して粒径10～500nmの超微粒子粉末に微粒化する。その超微粒子粉末は25～50℃の相転移温度の赤外線遮蔽効果を有し、それを混合したフィルムやコーティングしたガラス板は赤外線遮蔽板として使用される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属 M が W または Mo、あるいは W と Mo である $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の材料をビーズミルにより粉砕して微細化し粒径 10～500 nm の超微粒子粉末を製造することを特徴とする $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の超微粒子粉末の製造方法。

【請求項 2】 $VO_2 + WO_3 = 100$ として wt % で VO_2 : 98～93、 WO_3 : 2～7 の比率になるようにした V 酸化物と W 酸化物の混合粉末を高周波熱プラズマにより熱合成し、該熱合成した $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成の材料をビーズミルにより粉砕して微細化し、粒径 10～500 nm でかつ相転移温度が 25～50℃である超微粒子粉末を製造することを特徴とする $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成の超微粒子粉末の製造方法。

【請求項 3】 前記 $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の $x = 0.7 \sim 2.7$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の超微粒子粉末の製造方法。

【請求項 4】 金属 M が W または Mo、あるいは W と Mo である $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の材料をビーズミルにより粉砕して粒径 10～500 nm に微粒化されたことを特徴とする $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末。

【請求項 5】 前記 $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末は、相転移温度が 10～68℃であることを特徴とする請求項 4 に記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末。

【請求項 6】 $VO_2 + WO_3 = 100$ として wt % で VO_2 : 98～93、 WO_3 : 2～7 の比率になるようにした V 酸化物と W 酸化物の混合粉末から高周波熱プラズマにより熱合成された $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成の材料が、ビーズミルにより粉砕して微細化され、粒径 10～500 nm でかつ相転移温度が 25～50℃であることを特徴とする $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成の超微粒子粉末。

【請求項 7】 前記 $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の $x = 0.7 \sim 2.7$ であることを特徴とする請求項 4 から 6 のいずれかに記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の超微粒子粉末。

【請求項 8】 前記請求項 4 から 7 のいずれかに記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末を、基板に塗布して得られたことを特徴とする赤外線遮蔽板。

【請求項 9】 前記基板はガラス、ポリマあるいはセラミックスで、前記塗布方法は前記赤外線遮蔽超微粒子粉末のスラリーを噴霧することにより塗布することを特徴とする請求項 8 に記載の赤外線遮蔽板。

【請求項 10】 前記請求項 4 から 7 のいずれかに記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末を基剤に混練した混練物を成形して得られたことを特徴とする赤外線遮蔽板。

【請求項 11】 前記請求項 4 から 7 のいずれかに記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末を基剤に混練したコート材をフィルム上にコートして得られ

たことを特徴とする赤外線遮蔽フィルム。

【請求項 12】 前記請求項 4 から 7 のいずれかに記載の $V_{(1-x)} O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末を 2 枚以上のガラスの間に介在させたことを特徴とする赤外線遮蔽合せガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば自動車の窓ガラスや住宅の窓ガラスなどに使用して、赤外線を遮蔽することにより、省エネルギーを達成し、快適な運転、居住などを図る赤外線遮蔽板などに関するものである。また、温度により半導体から金属に相転移して熱あるいは電気伝導度が増加することを利用したサーモスイッチなどに使用する材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 二酸化バナジウム VO_2 が、ある温度以上になると半導体から金属に相転移し、赤外線透過率を大きく減少させるサーモクロミック特性を有することは広く知られている。図 10 にこのサーモクロミック素子の仕組みを示す。図に示すようにガラス上に VO_2 の膜を成膜した遮蔽板に太陽光を当てると相転移温度以下では左図のように可視光線も熱線（赤外線）も透過するが、相転移温度以上になると右図のように可視光線のみ透過して熱線を遮蔽するようになる。この相転移温度は 68℃ 付近とされる。このサーモクロミック特性を利用すると、一定温度以上になると可視光線を透過して、熱線を遮蔽する赤外線遮蔽材とすることができる。例えば、この赤外線遮蔽材を自動車や住居の窓材などにコーティングして熱線を遮蔽することができれば、省エネルギーが達成され、快適な運転、居住環境が得られることが注目されている。しかし、窓ガラスなどに実用するには、上記 VO_2 の 68℃ 付近の相転移温度は高温すぎて実用性に欠けるために、 VO_2 に W や Mo を添加することにより相転移温度を下げる研究が行われている。

【0003】 一方、上記の赤外線遮蔽材を窓ガラスなどに実用化するためには薄膜を作る技術の確立が必要である。この薄膜を作る技術としてスパッタリングによる方法が開示されている（金一平他、1993 年 12 月 9 日、日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー学会合同研究発表会講演論文集）。

【0004】 また、金属バナジウム粉末を過酸化水素溶液などに溶かしたヒドロゾルを基板上にコーティングした後、熱処理して VO_2 の多結晶被膜を作成するゾルゲル法による成膜技術が開示されている（Jap. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996), Page 438～440）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記前者のスパッタリング法では、スパッタリングにおける VO_2 単相の形成条件が極めて限られているために、スパ

ッタリングにおける温度や酸素流量を精密に制御する必要があるなどの実用上の困難性があり、大型ガラスなどには不適で、かつコストが高いという問題点がある。また、後者のゾルゲル法では、コーティングにより薄膜を作成した後、還元・酸化の熱処理をしなければならないという問題点があり、ポリマにコーティングするには適せず、かつ工程が複雑でスパッタリング法と同様に大型ガラスなどには不適であるという問題点がある。

【0006】そこで、本発明は、簡易な方法で $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成で M が W 、 Mo などである相転移温度の低い粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の超微粒子粉末を製造する方法を提供し、この超微粒子粉末を基板に塗布するなどにより安価に大型の赤外線遮蔽板を容易に製造できる技術を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の超微粒子粉末およびその製造方法は、金属 M が W または Mo 、あるいは W と Mo である $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の材料をビーズミルにより粉砕して微細化し粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の超微粒子粉末を製造することを特徴とするものである。

【0008】即ち、本発明者らは実験の結果、 $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の材料がビーズミルにより粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の超微粒子粉末に粉砕できることを見出した。従来は、このような微粒子粉末は機械的粉砕によっては困難とされ、上記のようにゾルゲル法などにより成膜されたものである。本発明は、これをビーズミルにより微粉砕して $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の超微粒子粉末を得たものであり、これにより後述するように、簡易に赤外線遮蔽材などに使用することができた。

【0009】前記の金属 M を W または Mo 、あるいは W と Mo とした $V_{(1-x)}O_2 W_x$ 、 $V_{(1-x)}O_2 Mo_x$ 、あるいは $V_{(1-x)}O_2 (W, Mo)_x$ 組成の材料は、 V O_2 単体よりも半導体から金属への相転移の温度が低く、相転移温度を $10 \sim 68^\circ\text{C}$ まで下げることができるので、本発明の粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ の超微粒子粉末が得られることにより、実用性のある赤外線遮蔽超微粒子粉末の製造が可能になった。

【0010】ここで、ビーズミル粉砕に用いるビーズ材は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 やガラスなどが使用できるが、赤外線遮蔽材として窓ガラス、ポリマとの適応性から SiO_2 が望ましい。

【0011】また本発明の $V_{(1-x)}O_2 W_x$ 組成の超微粒子粉末及びその製造方法は、 $VO_2 + WO_3 = 100$ として $w t \%$ で $VO_2 : 98 \sim 93$ 、 $WO_3 : 2 \sim 7$ の比率になるようにした V 酸化物と W 酸化物の混合粉末を高周波熱プラズマにより熱合成し、該熱合成した $V_{(1-x)}O_2 W_x$ 組成の材料をビーズミルにより粉砕して微細化し、粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ でかつ相転移温度が 2

$5 \sim 50^\circ\text{C}$ である超微粒子粉末を製造することを特徴とするものである。

【0012】本発明者らは W の有効性について実験の結果、 WO_3 粉末を $2 \sim 7 w t \%$ 混合した VO_2 粉末を熱合成すると、 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の低温の相転移温度の $V_{(1-x)}O_2 W_x$ 組成の材料が得られることを見出した。その熱合成の方法として、 VO_2 のほかに V_2O_5 や V_2O_3 などの V 酸化物と、 WO_3 のほかに W 粉末などの金属あるいは W 酸化物を $VO_2 + WO_3 = 100$ として $w t \%$ で $VO_2 : 98 \sim 93$ 、 $WO_3 : 2 \sim 7$ の比率になるように混合して、これを溶融すると上記組成の $V_{(1-x)}O_2 W_x$ 組成の材料が得られることも見出した。この熱合成の溶融には、他の加熱方法も可能であるが、高周波熱プラズマによれば、不純物の混入が少なく純度が高い $V_{(1-x)}O_2 W_x$ 組成の材料が容易に得られる。これにより、赤外線遮蔽材として極めて有効な材料が得られた。

【0013】前記 $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の x は $0.7 \sim 2.7$ の範囲であることが望ましい。

【0014】また本発明の $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末は、基板に塗布することにより赤外線遮蔽板が得られる、この基板としては、ガラス、ポリマあるいはセラミックスが適し、塗布方法は超微粒子粉末をスラリーとして噴霧する方法が望ましい。これにより、従来のスパッタリング法やゾルゲル法によるより、簡易・安価に大型の赤外線遮蔽板が製造できる。

【0015】また、本発明の赤外線遮蔽板は、前記の $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末をアクリル、ビニール、ポリエステルなどの基剤に混練した混練物を成形した成形材としても得られる。この成形材はブロック状でも或いはフィルム状にもできる。また、この赤外線遮蔽超微粒子粉末をコート材としてフィルム上にコートすることによって赤外線遮蔽フィルムが得られる。さらに、この赤外線遮蔽超微粒子粉末を 2 枚以上のガラスの間に介在させることにより赤外線遮蔽合せガラスとすることができる。

【0016】なお、本発明の $V_{(1-x)}O_2 M_x$ 組成の超微粒子粉末は、相転移温度で半導体から金属に相変化して電気伝導度が変わるので、この電気伝導度の変化を利用した温度センサとして使用することによりサーモスイッチとすることもできる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図示の一実施形態について具体的に説明する。まずビーズミル粉砕の予備実験として、市販の VO_2 を用いてビーズミル粉砕し、サーモクロミック効果について試験した。その後、 $V_{(1-x)}O_2 W_x$ を合成して相転移温度を下げた熱遮蔽材の実用化実験を行った。

【0018】

【実施例 1】 VO_2 による予備実験

ビーズミルにより市販の VO_2 を粉碎して予備実験を行った。まず、市販の VO_2 をメノウの乳鉢で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、表1に示す条件でビーズミル粉碎を行った。

【0019】

【表1】

表1 ビーズミル粉碎条件

| | |
|------|-----------------------------|
| ビーズ材 | PB SiO_2 0.1~0.2mm |
| 媒体 | エタノール |
| 回転速度 | 10,000rpm |
| 充 | ビーズ 25g |
| 填 | 媒体 12.5g |
| 量 | 原料 1g |
| 粉碎時間 | 1時間 |

【0020】粉碎後の媒体は懸濁しており、一昼夜の静置後も分散していた。この分散部分のTEM像を図2に示す。図に見られるように、 VO_2 は本発明のビーズミルによる粉碎方法によって $10\sim500\text{nm}$ 以下の超微粒子粉末に粉碎できることが判った。

【0021】次に上記の VO_2 超微粒子粉末についてサーモクロミック特性の確認を行った。サーモクロミック特性、即ち相転移現象の確認は赤外線透過率の変化を調べることによりできる。対象となるガラスを透過する赤外線の波長は、 $0.8\sim2.8\text{ }\mu\text{m}$ である。この波長域はフーリエ変換赤外線分光光度計(FIR)の測定範囲($2.2\sim25\text{ }\mu\text{m}$)の下限であるが、相転移現象の確認は測定波長全域の透過率の変化から判定できるので、FIRを用いて測定した。

【0022】透過率の測定は透明なKBrの板上にビーズミルで粉碎した VO_2 の超微粒子粉末のスラリを滴下後乾燥して試料を作成し、温度を変えて赤外線透過率を測定した。室温(24°C)と 50°C および 70°C の測定結果を図3に示す。図から本材料は 24°C と 50°C では赤外線透過率に差異がないが、 70°C に上昇すると赤外線の透過率が低下することが分かる。即ち 70°C 以下では赤外線遮蔽効果がないが、 70°C に達すると相転移が生じ赤外線遮蔽効果が生ずることが認められた。

【0023】

【実施例2】 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ による実験

次に $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ を合成して、その相転移温度を確認した。前述のように、 VO_2 にWなどの金属をドーピングすることにより相転移温度が低下することが知られているので、より低い温度で相転移する実用性のある赤外線遮蔽材として $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ を選び、これを合成してその相転移温度を確認する実験を行った。

【0024】本実施例では、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ は、 VO_2 と WO_3 を混合したものを溶融して合成した。その製造工程を図1に示す。本実施例では、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$

は溶融法により合成したが、他の方法により合成してもよい。

【0025】この合成した $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の溶融塊を、前記 VO_2 の予備実験と同様にメノウ乳鉢で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、同様の表1に示す条件でビーズミル粉碎を行った。この超微粒子粉末のTEM像を図4に示す。図に示すように、このビーズミルで粉碎した $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末も $10\sim500\text{nm}$ の粒径の範囲にあることが認められた。

10 【0026】試料製作の簡易化と相転移の温度測定の容易のため、この $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末のサーモクロミック特性、即ち相転移現象の確認は、KBr錠剤法によるFIR測定により行った。KBr錠剤は、粒径数 $\text{ }\mu\text{m}$ のKBr粉末に前記ビーズミル粉碎した $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末を $2\sim3\%$ を混合し、その混合粉末をプレスして約 $10\text{mm}\phi\times2\text{mm}$ のペレットを作成した。このペレットを図6に示す測定恒温装置を用いて、 N_2 の熱ガスで加熱することにより測定温度を変え赤外線透過率を測定した。

20 【0027】その測定結果を図5に示す。前掲図3の VO_2 では 70°C で透過率が減少して相転移したが、本実施例の図5の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ では、 30°C で赤外線透過率が低下し相転移することが認められる。このように、本発明方法の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ は常温近傍の 30°C で相変化を生ずるので赤外線遮蔽材として実用性があることが分かった。

【0028】

【実施例3】 WO_3 量の比率の効果の確認実験

30 上記 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ における WO_3 量の効果を確認するために実施例3の実験を行った。実施例3では、製造工程は実施例2の図1と同じであるが、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の熱合成の溶融を高周波熱プラズマによった。高周波熱プラズマによる溶融方法を図11に示す。

【0029】本実施例では溶融後の WO_3 が2、4、6wt%になるように、 VO_2 と WO_3 の粉末の混合比率を変えて実験した。この混合粉末を、図11に示すように反応管2の回りに誘導加熱コイル3を巻いた誘導熱プラズマ炉1に供給管4から供給して、熱プラズマにより溶融した。この溶融合成された $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の粒をCハース上に堆積させて採取し、メノウ乳鉢で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、実施例2と同様に表1に示す条件でビーズミル粉碎を行って微細化した。

40 【0030】上記の WO_3 粉末の混合比率を変えた超微粒子粉末について、相転移温度を測定した。相転移温度の測定方法は前記の実施例2と同様である。 WO_3 粉末の混合比率と相転移温度との関係の実験結果を図12に示す。この結果から、 WO_3 の量が多くなると相転移温度が低下し、2wt%では 47°C になり、6wt%では 26°C まで低下して、理論値に近い値が得られることが判った。

【0031】上記 WO_3 を2、4、6wt%に変えて溶融合成された $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の x は0.7~2.6であった。

【0032】本発明は上記結果から実用性を考慮し、 WO_3 の比率を2~7%とし、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の x を0.7~2.7とした。これにより50~25℃の相転移温度を得ることができた。

【0033】

【実施例4】 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の合成方法の検証

実施例4では、 V_2O_5 は WO_3 を固溶するという知見から、 VO_2 粉末でなく、 V_2O_5 および V_2O_3 の粉末を用い、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の合成を固相反応法によって行った。本実施例では、 WO_3 の比率は実施例3の結果から4wt%とした。その製造工程を図13に示す。

【0034】まず、最終の WO_3 の比率が4wt%になるように計算し、 V_2O_5 と WO_3 の粉末を混合して800℃の大気中で溶解した。この溶解塊を実施例1と同様にメノウ鉢で5~20μmに荒粉砕した。この粉砕した粗粒に、組成中の V が VO_2 になるような量の5~20μmの V_2O_3 の粉末を混合し、 N_2 ガス中で700℃に加熱して固相反応させて、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の組成の粒を得た。そして、実施例2と同様にビーズミル粉砕を行って微細化した。

【0035】結果の記載は省略するが、本実施例4で得られた $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ 組成の超微粒子粉末も実施例3の WO_3 が4%の試料と同様の結果が得られた。上記の結果から、本発明の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の組成の超微粒子粉末は、溶融法でも固相反応法でも同様の結果が得られることが判った。

【0036】

【実施例5】 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末のフィルムによる実験

次に、上記の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末を用いてフィルムを作成して実験を行った。そのフィルムの製造工程を図7に示す。即ち、上記の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末2%をポリエステル或いはアクリル樹脂液に加えて混練した後、アルコールを除去して触媒（硬化剤）を添加した混合溶液を基板上に噴霧により成膜した。これを24時間放置して乾燥させ、基板から剥離して赤外線遮蔽フィルムを作成した。そして、このフィルムの赤外線透過性を調べた。その結果を図8に示す。図から判るようにこのフィルムは、前記実施例のベレットと同様に30℃で良好な赤外線遮蔽効果を有する。

【0037】

【実施例6】ガラス板上に成膜したコーティング膜のサーモクロミック特性の確認

次にガラス板上に成膜したコーティング膜について実験した。コーティングの製造工程を図9に示す。即ち、本発明の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の超微粒子粉末に重クロム酸塩とポリビニールアルコールを加えた混合液をバーコート

によりガラス板上にコーティングして成膜した。重クロム酸塩とポリビニールアルコールの混合膜は感光硬化を生ずるので、この被膜を紫外線照射して不溶化処理した。この被膜をコーティングした遮蔽板について赤外線透過性を調べた結果、前記図8と同様な結果が得られた。

【0038】なお、上記実施例4の方法により成膜したガラス板を重ねることにより赤外線遮蔽合わせガラスを製造することもできる。

【0039】上記のように本発明の金属 M が W または Mo 、あるいは W と Mo である $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{M}_x$ 組成の超微粒子粉末は、ビーズミルにより粉砕されて粒径10~500nmの超微粒子粉末に微粒化されるので、従来のスパッタリング法やゾルゲル法による $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{M}_x$ 組成の合成より安価かつ簡易に合成でき、用途の広い超微粒子粉末が製造できる。

【0040】また、本発明によれば、 VO_2 粉末に2~7wt%の WO_3 粉末を混合して高周波熱プラズマにより熱合成した $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ で $x=0.7\sim 2.7$ の材料を、ビーズミルにより粉砕して粒径10~500nmにすることにより、相転移温度が25~50℃の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ 組成の超微粒子粉末が得られた。これにより、実用性の高い赤外線遮蔽材が得られた。

【0041】上記実施例では、金属 M を W とした $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ について実施した結果、相転移温度を VO_2 単体よりも低い25℃まで低下させて実用性のある赤外線遮蔽効果のある超微粒子粉末の製造が可能にしたが、この相転移温度は理論的に10℃まで下げることが可能である。また、金属 M として W の他に、 Mo 、あるいは W と Mo を MoO_3 、あるいは WO_3 及び MoO_3 の混合物することによっても近似の効果が得られる。さらに、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{W}_x$ の熱合成は、溶融法でも固相反応法でもよいことが判った。

【0042】また本発明の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{M}_x$ 組成の赤外線遮蔽超微粒子粉末は、スラリーとしてガラス、ポリマあるいはセラミックスの基板に噴霧塗布することにより、簡易に赤外線遮蔽板が得られる。また、本超微粒子粉末を基剤に混練した混練物を成形したり、これをコート材としてフィルム上にコートすることによっても簡易に赤外線遮蔽フィルムが得られ、或いは2枚以上のガラスの間に介在させることにより赤外線遮蔽合せガラスとすることができる。

【0043】さらに本発明の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{M}_x$ 組成の超微粒子粉末は、相転移温度において半導体から金属に変化して電気伝導度が変わるので、この電気伝導度の変化を利用した温度センサとして使用することによりサーモスイッチとすることもできる。

【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2\text{M}_x$ 組成の超微粒子粉末は、ビーズミルにより簡易

に粉碎されるので、量産が可能であり、従来方法のように成膜後の加熱処理などが不要で、大型ガラスやポリマにコーティングすることが容易であるので、赤外線遮蔽材として広く普及することが期待でき、省エネルギーの達成と居住環境の改善などが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明実施例 2 の $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成の超微粒子粉末の製造工程を示す図である。

【図 2】本発明実施例 1 の VO_2 のビーズミル粉碎粉の TEM 像である。

【図 3】本発明実施例 1 の VO_2 のビーズミル粉碎粉の赤外線吸収スペクトルを示す図である。

【図 4】本発明実施例 2 の $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成のビーズミル粉碎粉の TEM 像である。

【図 5】本発明実施例 2 の $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成のビーズミル粉碎粉の赤外線吸収スペクトルを示す図である。

【図 6】相転移温度の測定用恒温装置の外観図である。

【図 7】本発明実施例 5 の赤外線遮蔽フィルムの製造工程の 1 例を示すフローチャートである。

【図 8】本発明実施例 5 の $V_{(1-x)} O_2 W_x$ 組成の超微

粒子粉末を混練したポリエステル樹脂フィルムの赤外線吸収スペクトルを示す図である。

【図 9】本発明実施例 6 のガラス板にコーティングした赤外線遮蔽板の製造工程の 1 例を示すフローチャートである。

【図 10】サーモクロミック素子の仕組みを示す図である。

【図 11】本発明実施例 3 の熱プラズマ溶融の方法を説明する図である。

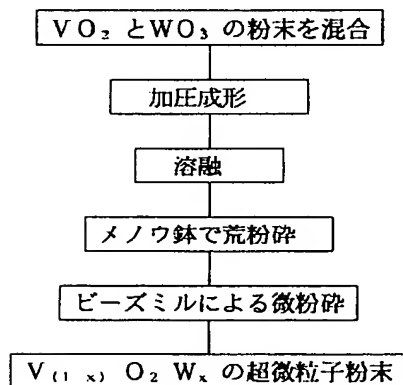
10 【図 12】本発明実施例 3 の WO_3 粉末の混合比率と相転移温度との関係を示す図である。

【図 13】本発明実施例 4 の製造工程を示すフローチャートである。

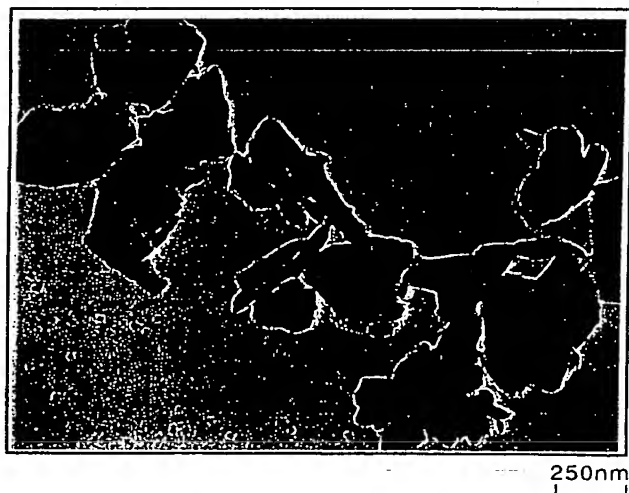
【符号の説明】

- 1 高周波熱プラズマ
- 2 反応管
- 3 誘導加熱コイル
- 4 供給管
- 5 Cハース

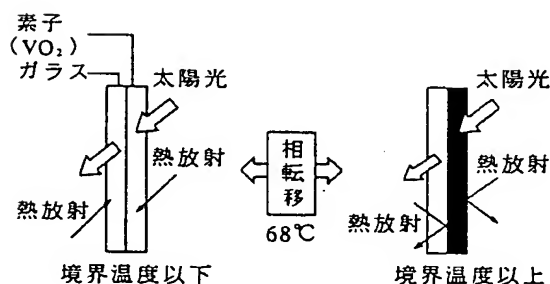
【図 1】



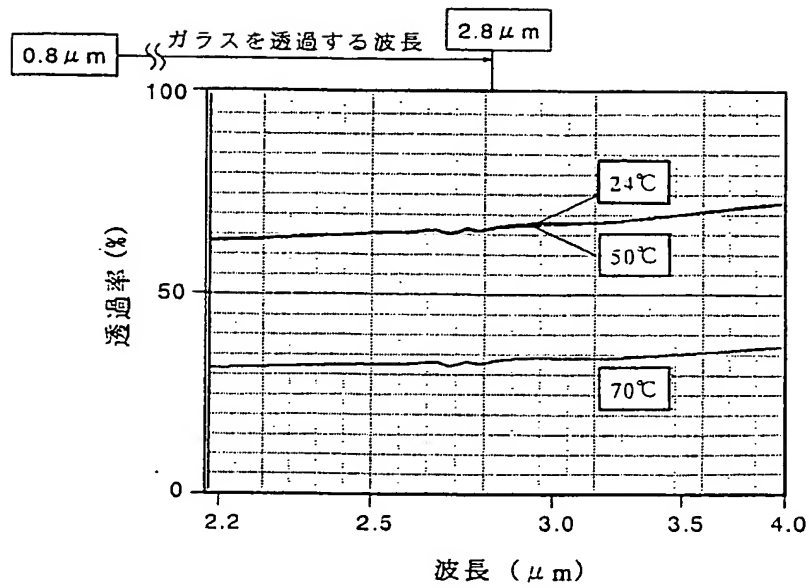
【図 2】



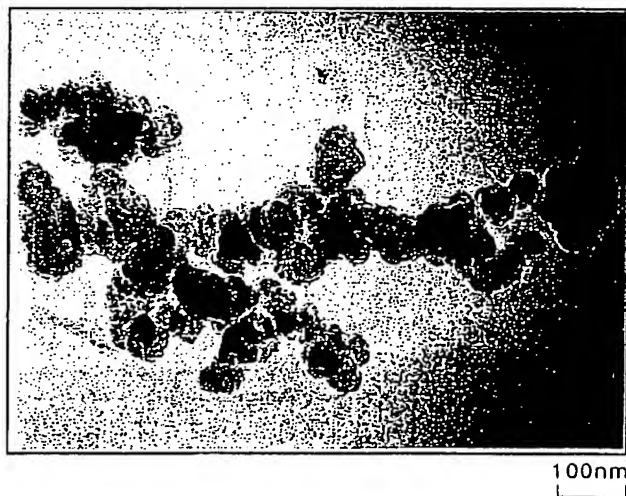
【図 10】



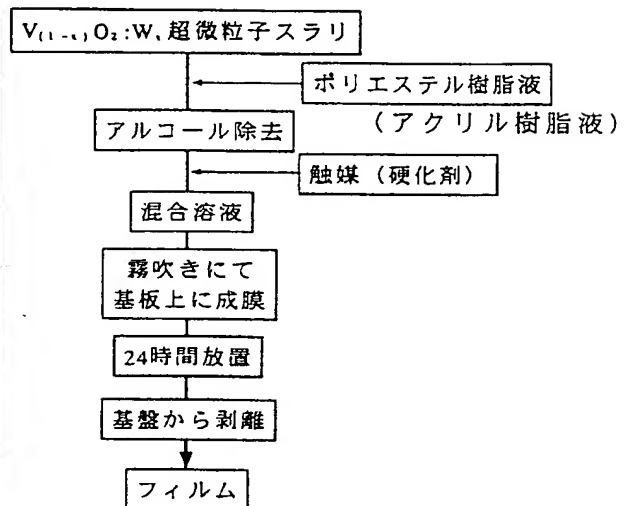
【図3】



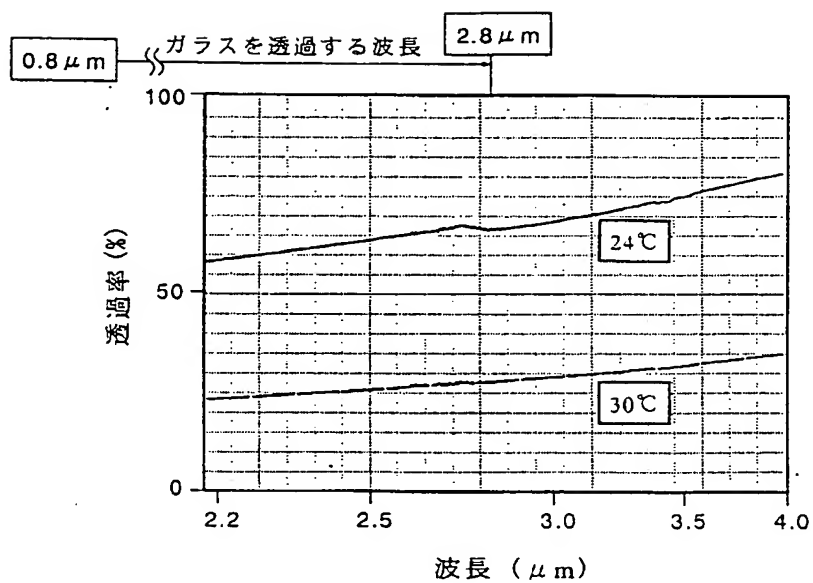
【図4】



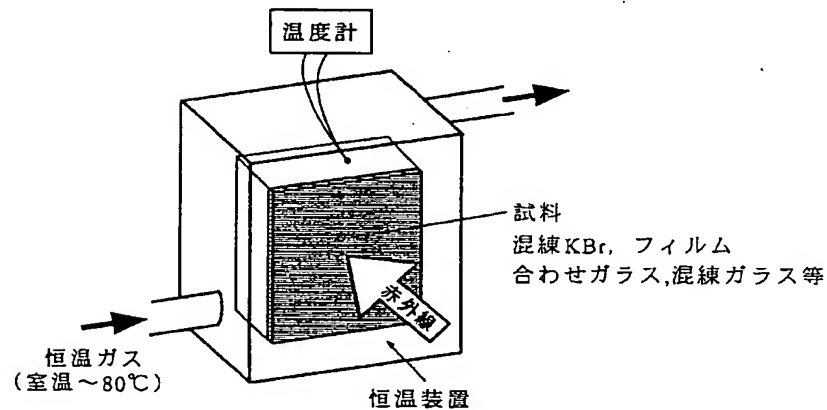
【図7】



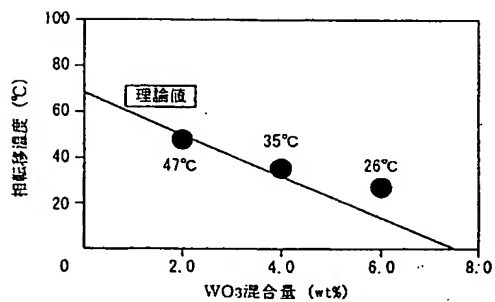
【図5】



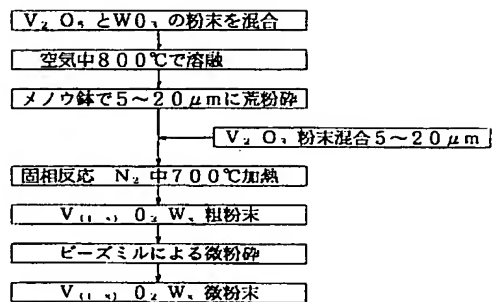
【図6】



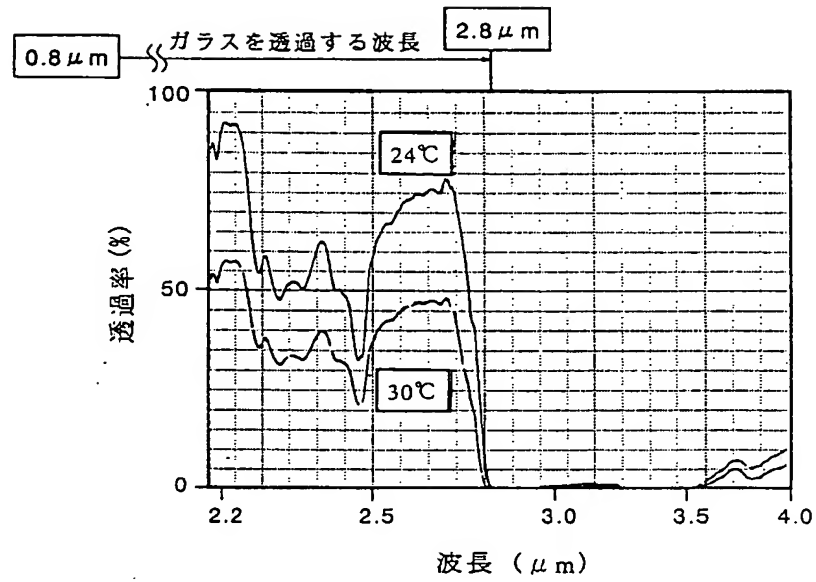
【図12】



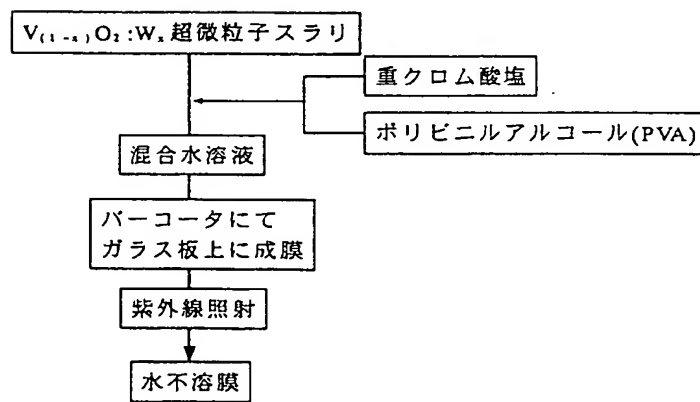
【図13】



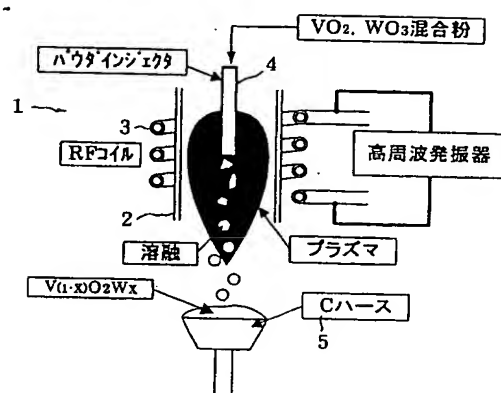
【図8】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 横田 誠二
神奈川県平塚市田村5893高周波熱錬株式会
社内

(72)発明者 川崎 一博
神奈川県平塚市田村5893高周波熱錬株式会
社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.